

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
30. Januar 2003 (30.01.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/008757 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **E21B 37/06**,
C10L 3/00, C07C 219/06, E21B 41/02

[DE/DE]; Friedrich-Weinbrenner-Strasse 3, 69126 Heidelberg (DE). **FEUSTEL, Michael** [DE/DE]; Auf der Nonnenwiese 34, 55278 Königernheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/07096

(74) **Anwalt: MIKULECKY, Klaus**; Clariant Service GmbH, Am Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Juni 2002 (27.06.2002)

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** CA, MX, NO, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 34 224.1 13. Juli 2001 (13.07.2001) DE

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CLARIANT GMBH** [DE/DE]; Brüningstrasse 50, 65929 Frankfurt am Main (DE).

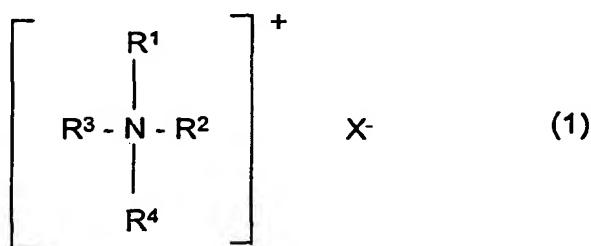
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): DAHLMANN, Uwe**

(54) **Title:** ADDITIVES FOR INHIBITING THE FORMATION OF GAS HYDRATES

(54) **Bezeichnung:** ADDITIVE ZUR INHIBIERUNG DER GASHYDRATBILDUNG



(57) **Abstract:** The invention relates to an additive, the use thereof and a method for inhibiting the seeding, growth and/or agglomeration of gas hydrates, whereby an effective amount of an inhibitor is added to a multi-phase mixture, comprising water, gas and, optionally, condensate, which tends to form hydrates or a drilling fluid which tends to form gas hydrates. Said inhibitor contains doubly alkoxyated quaternary ammonium compounds, whereby compounds of formula (1), where R^1 , R^2 independently = groups of formula $-(B)-(O-A)_n-O-CO-R^5$ (2), or $-(A-O)_n-(C)-CO-O-R^5$ (3), $R^3 = C_1$ to C_{30} alkyl or C_2

to C_{30} alkenyl, R^4 = an organic group with 1 to 100 carbon atoms, optionally containing heteroatoms, $R^5 = C_1$ to C_{30} alkyl or C_2 to C_{30} alkenyl, $n = 1$ to 20 ; $A =$ a C_2 to C_4 alkylene group, $B =$ a C_1 to C_{10} alkylene group, $C =$ a C_1 to C_6 alkylene group and $X =$ an anion, are used as gas hydrate inhibitors.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Additiv, seine Verwendung und ein Verfahren zur Inhibierung von Keimbildung, Wachstum und/oder Agglomeration von Gashydraten, indem einem zur Hydratbildung neigenden, aus Wasser, Gas und ggf. Kondensat bestehenden Mehrphasengemisch oder einer zur Gashydratbildung neigenden Bohrspülflüssigkeit eine wirksame Menge eines Inhibitors zugegeben wird, der zweifach alkoxylierte quartäre Ammoniumverbindungen enthält. Es werden Verbindungen der Formel (1), worin R^1 , R^2 unabhängig voneinander Reste der Formeln $-(B)-(O-A)_n-O-CO-R^5$ (2) oder $-(A-O)_n-(C)-CO-O-R^5$ (3); R^3 C_1 -bis C_{30} -Alkyl oder C_2 -bis C_{30} -Alkenyl; R^4 einen gegebenenfalls Heteroatome enthaltenden organischen Rest mit 1 bis 100 Kohlenstoffatomen; R^5 C_1 -bis C_{30} -Alkyl oder C_2 -bis C_{30} -Alkenyl; n eine Zahl von 1 bis 20; A eine C_2 -bis C_4 -Alkylengruppe; B eine C_1 -bis C_{10} -Alkylengruppe; C eine C_1 -bis C_6 -Alkylengruppe und X ein Anion bedeuten, als Gashydratinhibitoren verwendet.

WO 03/008757 A1

Beschreibung

5 Additive zur Inhibierung der Gashydratbildung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Additiv, seine Verwendung und ein Verfahren zur Inhibierung von Keimbildung, Wachstum und/oder Agglomeration von Gashydraten, indem einem zur Hydratbildung neigenden, aus Wasser, Gas und
10 ggf. Kondensat bestehenden Mehrphasengemisch oder einer zur Gashydratbildung neigenden Bohrspülflüssigkeit eine wirksame Menge eines Inhibitors zugegeben wird, der zweifach alkoxylierte quartäre Ammoniumverbindungen enthält.

15 Gashydrate sind kristalline Einschlussverbindungen von Gasmolekülen in Wasser, die sich unter bestimmten Temperatur- und Druckverhältnissen (niedrige Temperatur und hoher Druck) bilden. Hierbei bilden die Wassermoleküle Käfigstrukturen um die entsprechenden Gasmoleküle aus. Das aus den Wassermolekülen gebildete Gittergerüst ist thermodynamisch instabil und wird erst
20 durch die Einbindung von Gastmolekülen stabilisiert. Diese eisähnlichen Verbindungen können in Abhängigkeit von Druck und Gaszusammensetzung auch über den Gefrierpunkt von Wasser (bis über 25°C) hinaus existieren.

In der Erdöl- und Erdgasindustrie sind insbesondere die Gashydrate von großer
25 Bedeutung, die sich aus Wasser und den Erdgasbestandteilen Methan, Ethan, Propan, Isobutan, n-Butan, Stickstoff, Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff bilden. Insbesondere in der heutigen Erdgasförderung stellt die Existenz dieser Gashydrate ein großes Problem dar, besonders dann, wenn Nassgas oder Mehrphasengemische aus Wasser, Gas und Alkangemischen unter hohem Druck
30 niedrigen Temperaturen ausgesetzt werden. Hier führt die Bildung der Gashydrate aufgrund ihrer Unlöslichkeit und kristallinen Struktur zur Blockierung verschiedenster Fördereinrichtungen, wie Pipelines, Ventilen oder Produktionseinrichtungen, in denen über längere Strecken bei niedrigeren

Temperaturen Nassgas oder Mehrphasengemische transportiert werden, wie dies speziell in kälteren Regionen der Erde oder auf dem Meeresboden vorkommt.

5 Außerdem kann die Gashydratbildung auch beim Bohrvorgang zur Erschließung neuer Gas- oder Erdöllagerstätten bei entsprechenden Druck- und Temperaturverhältnissen zu Problemen führen, indem sich in den Bohrspülflüssigkeiten Gashydrate bilden.

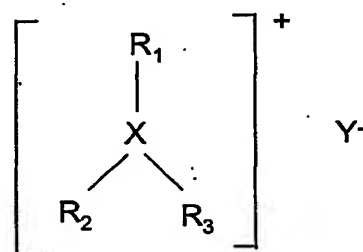
10 Um solche Probleme zu vermeiden, kann die Gashydratbildung in Gaspipelines, beim Transport von Mehrphasengemischen oder in Bohrspülflüssigkeiten durch Einsatz von größeren Mengen (mehr als 10 Gew.-% bezüglich des Gewichts der Wasserphase) niederen Alkoholen, wie Methanol, Glykol, oder Diethylenglykol unterdrückt werden. Der Zusatz dieser Additive bewirkt, dass die thermodynamische Grenze der Gashydratbildung zu niedrigeren Temperaturen
15 und höheren Drücken hin verlagert wird (thermodynamische Inhibierung). Durch den Zusatz dieser thermodynamischen Inhibitoren werden allerdings größere Sicherheitsprobleme (Flammpunkt und Toxizität der Alkohole), logistische Probleme (große Lagertanks, Recycling dieser Lösungsmittel) und dementsprechend hohe Kosten, speziell in der offshore-Förderung, verursacht.

20 Heute versucht man deshalb, thermodynamische Inhibitoren zu ersetzen, indem man bei Temperatur- und Druckbereichen, in denen sich Gashydrate bilden können, Additive in Mengen $\leq 2\%$ zusetzt, die die Gashydratbildung entweder zeitlich hinauszögern (kinetische Inhibitoren) oder die Gashydratagglomerate klein
25 und damit pumpbar halten, so dass diese durch die Pipeline transportiert werden können (sog. Agglomerat-Inhibitoren oder Anti-Agglomerates). Die dabei eingesetzten Inhibitoren behindern entweder die Keimbildung und/oder das Wachstum der Gashydratpartikel, oder modifizieren das Hydratwachstum derart, dass kleinere Hydratpartikel resultieren.

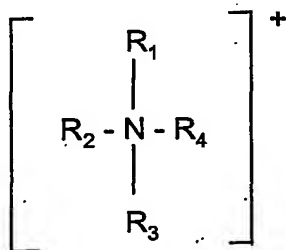
30 Als Gashydratinhibitoren wurden in der Patentliteratur neben den bekannten thermodynamischen Inhibitoren eine Vielzahl monomerer als auch polymerer Substanzklassen beschrieben, die kinetische Inhibitoren oder

Agglomeratinhibitoren darstellen. Von besonderer Bedeutung sind hierbei Polymere mit Kohlenstoff-Backbone, die in den Seitengruppen sowohl cyclische (Pyrrolidon- oder Caprolactamreste) als auch acyclische Amidstrukturen enthalten.

- 5 EP-B-0 736 130 offenbart ein Verfahren zur Inhibierung von Gashydraten, welches die Zuführung einer Substanz der Formel



- 10 mit $X = S, N - R_4$ oder $P - R_4$, R_1, R_2 und $R_3 =$ Alkyl mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen, $R_4 = H$ oder ein organischer Rest, und $Y =$ Anion erfordert. Umfasst werden also Verbindungen der Formel

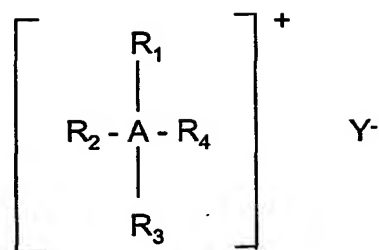


15

worin R_4 ein beliebiger Rest sein kann, die Reste R_1 bis R_3 aber Alkylreste mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen darstellen müssen. Es ist keine zweifache Alkoxylierung offenbart.

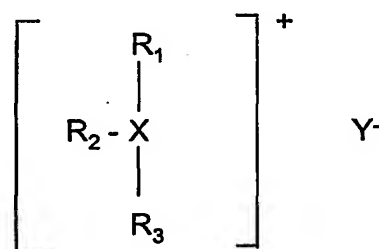
20

EP-B-0 824 631 offenbart ein Verfahren zur Inhibierung von Gashydraten, welches die Zuführung einer Substanz der Formel



- mit R_1, R_2 = gerade/verzweigte Alkylreste mit 4 oder 5 Kohlenstoffatomen, R_3, R_4 = organische Reste mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen und A = Stickstoff oder Phosphor erfordert. Y^- ist ein Anion. Es müssen zwei der Reste R_1 bis R_4 gerade oder verzweigte Alkylreste mit 4 oder 5 Kohlenstoffatomen sein, eine zweifache Alkoxylierung wird nicht offenbart.

- US-5 648 575 offenbart ein Verfahren zur Inhibierung von Gashydraten. Das Verfahren umfasst die Verwendung einer Verbindung der Formel

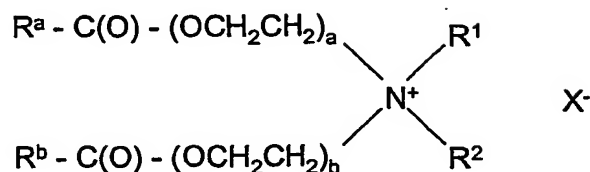


- worin R^1, R^2 gerade oder verzweigte Alkylgruppen mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen, R^3 ein organischer Rest mit mindestens 4 Atomen, X Schwefel, NR^4 oder PR^4 , R^4 Wasserstoff oder ein organischer Rest, und Y ein Anion sind. Das Dokument offenbart nur solche Verbindungen, die mindestens zwei Alkylreste mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen aufweisen, eine zweifache Alkoxylierung wird nicht offenbart.

20

US-6 025 302 offenbart Polyetheraminammoniumverbindungen als Gashydratinhibitoren, deren Ammoniumstickstoffatom neben der Polyetheraminkette 3 Alkylsubstituenten trägt.

US-5 523 433 offenbart Verbindungen der Formel



5 worin R^a und R^b für C₁₂- bis C₂₂-Alkylreste und R¹ und R² für C₁- bis C₄-Alkylreste
 stehen können. Das Dokument offenbart die Eignung solcher Verbindungen als
 Bestandteil von Wäscheweichspülern.

WO-99/13197 offenbart Ammoniumverbindungen als Gashydratinhibitoren, die auch alkoxyliert sein können, aber nicht die Vorteile einer zweifachen N-Alkoxylierung.

WO-01/09082 offenbart quartäre Amide als Gashydratinhibitoren, die jedoch keine Alkoxygruppen tragen.

WO-00/078 706 offenbart quartäre Ammoniumverbindungen als Gashydratinhibitoren, die jedoch keine Carbonylreste tragen.

Die beschriebenen Additive besitzen nur eingeschränkte Wirksamkeit als kinetische Gashydratinhibitoren und/oder Anti-Agglomerates, müssen mit Co-Additiven verwendet werden, oder sind nicht in ausreichender Menge oder nur zu hohen Preisen erhältlich.

25 Um Gashydratinhibitoren auch bei stärkerer Unterkühlung als zur Zeit möglich, d.h. weiter innerhalb der Hydratregion einsetzen zu können, bedarf es einer weiteren Wirkungssteigerung im Vergleich zu den Hydratinhibitoren des Standes der Technik. Zusätzlich sind in Bezug auf ihre biologische Abbaubarkeit, antikorrosiven Eigenschaften und Toxizität verbesserte Produkte erwünscht.

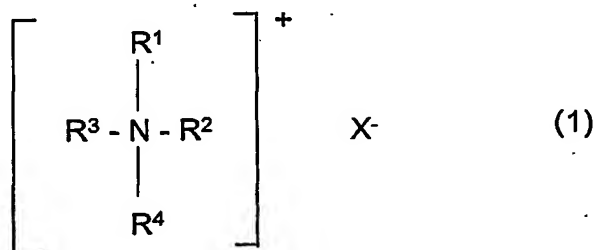
30 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es also, verbesserte Additive zu finden,

- die sowohl die Bildung von Gashydraten verlangsamen (kinetische Inhibitoren) als auch Gashydratagglomerate klein und pumpbar halten (Anti-Agglomerates), um so ein breites Anwendungsspektrum mit hohem Wirkpotential zu gewährleisten. Des weiteren sollten die derzeit verwendeten thermodynamischen Inhibitoren
- 5 (Methanol und Glykole), die beträchtliche Sicherheitsprobleme und Logistikprobleme verursachen, ersetzt werden können.

- Gashydratinhibitoren des Standes der Technik werden gewöhnlich mit Korrosionsinhibitoren co-additiviert, um Korrosion der Transport- und
- 10 Fördereinrichtungen vorzubeugen. Aufgrund der häufig nicht unmittelbar gegebenen Verträglichkeit von Gashydratinhibitor und Korrosionsschutzmittel bei der Formulierung ergibt sich daraus für den Anwender ein zusätzlicher Aufwand. Ein wesentlicher Vorteil gegenüber dem Stand der Technik bestände, wenn eine Co-Additivierung mit Korrosionsinhibitoren nicht mehr zwingend erforderlich
- 15 ist.

- Es wurde nun überraschend gefunden, dass zweifach N-alkoxylierte und carbonylierte Ammoniumsalze ausgezeichnete Wirkung als Gashydratinhibitoren aufweisen. Ihre korrosionsinhibierende Wirkung ist so gut, dass keine
- 20 Additivierung mit weiteren Korrosionsinhibitoren erforderlich ist.

Gegenstand der Erfindung ist somit die Verwendung von Verbindungen der Formel 1



25

worin

R^1, R^2 unabhängig voneinander Reste der Formeln



oder



R^3 C₁- bis C₃₀-Alkyl oder C₂- bis C₃₀-Alkenyl

R^4 einen gegebenenfalls Heteroatome enthaltenden organischen Rest mit 1 bis
5 100 Kohlenstoffatomen

R^5 C₁- bis C₃₀-Alkyl oder C₂- bis C₃₀-Alkenyl

n eine Zahl von 1 bis 20

A eine C₂- bis C₄-Alkylengruppe,

B eine C₁- bis C₁₀-Alkylengruppe,

10 C eine C₁- bis C₆-Alkylengruppe und

X ein Anion

bedeuten, als Gashydratinhibitoren.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Inhibierung von
15 Gashydraten, indem einem zur Bildung von Gashydraten neigenden System aus Wasser und Kohlenwasserstoffen mindestens eine Verbindung der Formel 1 zugesetzt wird.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind die Verbindungen der Formel (1),
20 wobei jedoch solche Verbindungen ausgeschlossen sind, in denen R^4 kein Heteroatom enthält und R^1 und R^2 gleichzeitig die in Formel (2) angegebene Bedeutung aufweisen.

Kohlenwasserstoffe im Sinne dieser Erfindung sind leichtflüchtige
25 Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Methan, Ethan, Propan, Butan. Für die Zwecke dieser Erfindung zählen dazu auch die weiteren gasförmigen Bestandteile des Erdöls/Erdgases, wie etwa Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid.

A kann geradkettig oder verzweigt sein und steht vorzugsweise für eine Ethylen-
30 oder Propylengruppe, insbesondere eine Ethylengruppe. Bei den durch $(A-O)_n$ bezeichneten Alkoxygruppen kann es sich auch um gemischte Alkoxygruppen handeln.

B kann geradkettig oder verzweigt sein und steht vorzugsweise für eine C₂- bis C₄-Alkylengruppe, insbesondere für eine Ethylen- oder Propylengruppe.

C kann geradkettig oder verzweigt sein und steht vorzugsweise für eine C₂- bis C₄-Alkylengruppe, insbesondere für eine Methylen- oder Ethylengruppe.

n steht vorzugsweise für eine Zahl zwischen 2 und 6.

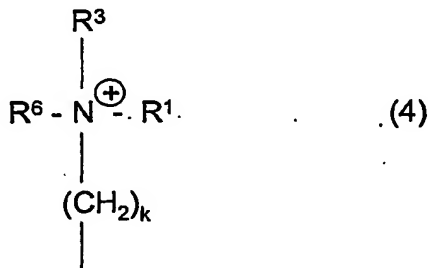
R⁵ steht vorzugsweise für eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 2 bis 24 Kohlenstoffatomen, insbesondere 4 bis 12 Kohlenstoffatomen.

R³ steht vorzugsweise für eine Alkyl- oder Alkenylgruppe von 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere für solche Gruppen mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen und speziell für Butyl-Gruppen.

R⁴ kann ein beliebiger organischer Rest sein, der 1 bis 100 C-Atome enthält, und der Heteroatome enthalten kann. Enthält R⁴ Heteroatome, so handelt es sich vorzugsweise um Stickstoff- oder Sauerstoffatome oder beides, vorzugsweise um beides. Die Stickstoffatome können in quaternierter Form vorliegen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst R⁴ 1 bis 20 Alkoxygruppen, die von C₂- bis C₄-Alkylenoxid abgeleitet sind, insbesondere von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid. Insbesondere kann R⁴ für einen Rest nach Formel (2) oder (3) stehen.

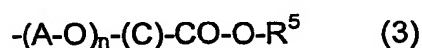
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform entspricht R⁴ einem Rest der Formel (4)



wobei die Bindung an das Stickstoffatom in Formel 1 über die freie Valenz der $(CH_2)_k$ -Gruppe erfolgt. In Formel (4) bedeutet R^5 einen Rest der Formeln



5 oder



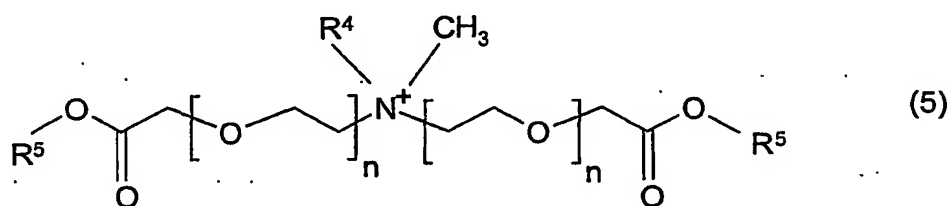
oder C_1 - bis C_{30} -Alkyl oder C_2 - bis C_{30} -Alkenyl, jeweils mit den weiter oben für A, B, n, R^3 und R^5 angegebenen Vorzugsbereichen. k steht für 2 oder 3, R^1 und R^3

10 haben die oben angegebenen Bedeutungen.

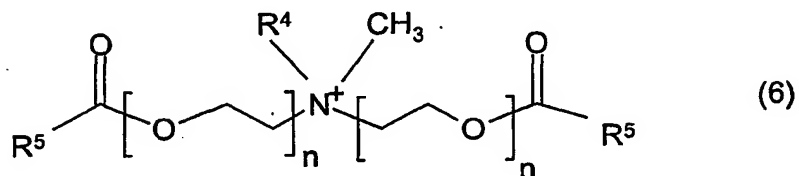
Als Gegenionen X^- sind alle Ionen geeignet, die die Löslichkeit der Verbindungen der Formel (1) in den zur Gashydratbildung neigenden organisch-wässrigen Mischphasen nicht beeinträchtigen. Solche Gegenionen sind beispielsweise

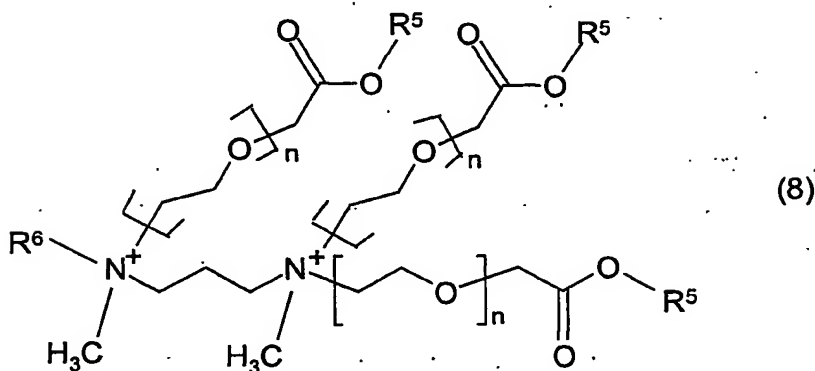
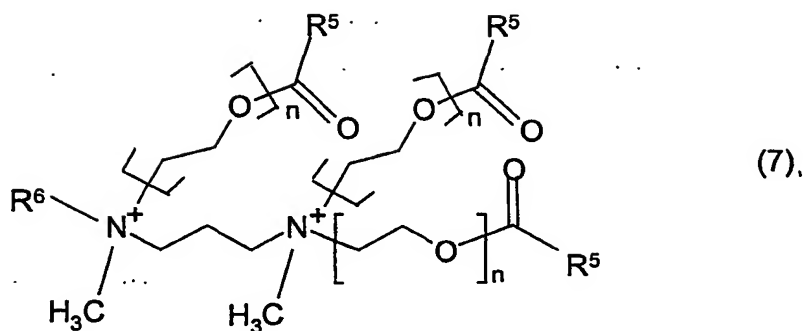
15 Methylsulfationen (Methosulfat) oder Halogenidionen.

Besonders bevorzugte Verbindungen (ohne Gegenionen dargestellt) entsprechen den Formeln (5) bis (8)



20





5

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können alleine oder in Kombination mit anderen bekannten Gashydratinhibitoren eingesetzt werden. Im allgemeinen wird man dem zur Hydratbildung neigenden System soviel des erfindungsgemäßen Gashydratinhibitors zusetzen, dass man unter den gegebenen Druck- und Temperaturbedingungen eine ausreichende Inhibierung erhält. Die erfindungsgemäßen Gashydratinhibitoren werden im allgemeinen in Mengen zwischen 0,01 und 5 Gew.-% (bezogen auf das Gewicht der wässrigen Phase), entsprechend 100 - 50.000 ppm, vorzugsweise 0,02 bis 1 Gew.-% verwendet.

Werden die erfindungsgemäßen Gashydratinhibitoren in Mischung mit anderen Gashydratinhibitoren verwendet, so beträgt die Konzentration der Mischung 0,01 bis 2 bzw. 0,02 bis 1 Gew.-% in der wässrigen Phase.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden vorzugsweise zur Anwendung als Gashydratinhibitoren in alkoholischen Lösungsmitteln wie wasserlösliche

20

Monoalkohole, z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, sowie oxethylierten Monoalkoholen, wie Butylglykol, Isobutylglykol, Butyldiglykol und Polyglykole gelöst.

Desweiteren wurde überraschend gefunden, dass die erfindungsgemäßen

- 5 Verbindungen entsprechend Formel (1) und (4) als Korrosionsinhibitoren wirken. Eine zusätzliche Additivierung mit Korrosionsinhibitoren ist somit gegebenenfalls nicht mehr nötig, so dass aufwendiges Formulieren unter Berücksichtigung der Verträglichkeit von Gashydratinhibitor und Korrosionsschutzkomponente für den Anwender entfällt.

10

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können dadurch hergestellt werden, dass man alkoxylierte Alkylamine bzw. Alkylaminoalkylenamine mit Monochlorcarbonsäuren zu den entsprechenden Ethercarbonsäuren umsetzt und anschließend mit Alkanolen verestert. Andererseits können die bisalkoxylierten

15 Monoalkylamine bzw. Alkylamino-alkylenamine direkt mit Carbonsäuren und deren Derivaten, wie Anhydride, Carbonsäurechloride bzw. deren Ester, zu den erfindungsgemäßen Estern umgesetzt werden. Danach erfolgt die Quaternierung mit geeigneten Alkylierungsmitteln.

- 20 Die Herstellung von alkoxylierten Alkylaminen bzw. Alkylaminoalkylenaminen ist im Stand der Technik beschrieben.

Basis der verwendeten alkoxylierten Alkylamine sind Alkylamine mit C₁- bis C₃₀-Alkylresten oder C₂- bis C₃₀-Alkenylresten, bevorzugt C₃- bis C₈-Alkylamine.

- 25 Geeignete Alkylamine sind beispielsweise n-Butylamin, Isobutylamin, Pentylamin, Hexylamin, Octylamin, Cyclopentylamin, Cyclohexylamin.

Basis der verwendeten alkoxylierten Alkylaminoalkylenamine sind Aminoalkylenamine mit C₁- bis C₃₀-Alkylresten oder C₂- bis C₃₀-Alkenylresten und

30 k = 2 oder 3. Geeignete Aminoalkylenamine sind beispielsweise Fettalkylpropylendiamine wie Talgfettpropylendiamin, Stearylpropylendiamin, Oleylpropylendiamin, Laurylpropylendiamin, Dodecylpropylendiamin und Octylpropylendiamin.

Die Alkylamine bzw. Alkylaminoalkylenamine werden im allgemeinen mit Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Mischungen verschiedener solcher Alkylenoxide umgesetzt, wobei Ethylenoxid oder Mischungen aus Ethylenoxid und Propylenoxid bevorzugt sind. Bezogen auf Alkylamin bzw. Alkylaminoalkylenamine werden 1-40 Mol Alkylenoxid beaufschlagt, bevorzugt 1-12 Mol.

Die Alkoxylierung erfolgt in Substanz, kann aber auch in Lösung durchgeführt werden. Geeignete Lösemittel für die Alkoxylierung sind inerte Ether wie Dioxan, Tetrahydrofuran, Glyme, Diglyme und MPEGs.

Im Allgemeinen wird die Alkoxylierung im ersten Reaktionsschritt unkatalysiert bis auf > 95 Gew.-% tert.- Stickstoff durchgeführt. Höheralkoxylierung erfolgt nach Zugabe basischer Verbindungen als Katalysatoren. Als basische Verbindungen können Erdalkali-/Alkalimetallhydroxide oder -alkoholate (Natriummethylat, Natriummethylat, Kalium-tert.-butylat) verwendet werden, bevorzugt sind aber Alkalimetallhydroxide, besonders Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen werden in einem anschließenden Reaktionsschritt die Amin- Oxethylat- Mischungen mit einem Chlorcarbonsäurederivat und einer Base, bevorzugt trockenem Chloressigsäure-Natriumsalz und Natriumhydroxid umgesetzt. Dies kann geschehen, indem man die Oxethylat- Mischung mit 100 bis 150 Mol-% Natriumchloracetat bei 30 bis 100°C umsetzt und gleichzeitig oder nacheinander mit festem Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid versetzt, so dass die Summe aus der in der Oxethylat- Mischung bereits vorliegenden Base und der zusätzlich zugegebenen Basenmenge der Menge an Natriumchloracetat entspricht. Die aus der Umsetzung mit dem Alkylenoxid bereits enthaltene Basenmenge kann somit direkt für die anschließende Williamson-Synthese genutzt werden und muss nicht, wie bei der Synthese eines Standard- Oxethylats, ausgewaschen werden.

Anschließend an die Alkylierungsreaktion werden die alkoxylierten Amin-Ethercarbonsäure- Alkalisalze in die freie Ethercarbonsäure überführt. Hierzu wird mit starker Mineralsäure (Salzsäure, Schwefelsäure) auf pH < 3 angesäuert und

die Ethercarbonsäure durch Phasentrennung oberhalb ihres Trübungspunktes heiß als Oberphase abgetrennt.

Die anschließende Veresterung der alkoxylierten Amin- Ethercarbonsäuren erfolgt
5 im allgemeinen durch direkte Umsetzung der freien Säure mit entsprechenden
Alkoholen bei Temperaturen von 100 - 200 °C, wobei das Reaktionswasser
destillativ entfernt wird. Die Veresterung kann durch Zugabe geeigneter saurer
Katalysatoren mit einem pK_a - Wert von kleiner gleich 5 oder durch Auskreisen des
Reaktionswassers mit geeigneten Lösemitteln beschleunigt werden. Geeignete
10 Katalysatoren sind beispielsweise Sulfonsäure und Alkylstannansäuren.

Für die Veresterung der alkoxylierten Amin- Ethercarbonsäuren werden Alkohole
mit C_4 - bis C_{30} -Alkylresten oder C_4 - bis C_{30} -Alkenylresten verwendet, bevorzugt
Fettalkohole. Geeignete Alkohole stellen beispielsweise 2-Ethylhexanol, Octanol,
15 Decanol, Laurylalkohol, Palmitylalkohol, Stearylalkohol und Oleylalkohol dar.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auch durch Veresterung der Amin-
Oxethylat- Mischungen mit Carbonsäuren und deren Derivaten, wie
Carbonsäurechloride, Carbonsäureanhydride und Carbonsäureester hergestellt
20 werden. Die Veresterung mit freien Carbonsäuren erfolgt bei Temperaturen von
100 - 200 °C, wobei das Reaktionswasser destillativ entfernt wird. Die Veresterung
kann durch Zugabe geeigneter saurer Katalysatoren mit einem pK_a - Wert von
kleiner gleich 5 oder durch Auskreisen des Reaktionswassers mit geeigneten
Lösemitteln beschleunigt werden. Geeignete Carbonsäuren stellen Essigsäure,
25 Propionsäure, Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure und Fettsäuren bzw.
deren Anhydride, Methylester und Chloride dar.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen erfolgt dann durch
Quaternierung der tertiären Stickstoffatome mit einem geeigneten
30 Alkylierungsmittel bei 50 bis 150 °C. Geeignete Alkylierungsmittel stellen
Alkylhalogenide und Alkylsulfate dar, bevorzugt Methylenchlorid, Butylbromid und
Dimethylsulfat.

Beispiele:

a) Allgemeine Vorschrift für die Herstellung alkoxylierter Amin- Ethercarbonsäuren

- 5 In einer Rührapparatur wurden 2 mol des entsprechenden alkoxylierten Amins bzw. 1 mol des entsprechenden alkoxylierten Diamins (nach OH-Zahl) unter Stickstoffspülung vorgelegt und auf 40 °C erwärmt. Dann wurden 650 g (4,8 mol) Natriumchloracetat für alkoxylierte Monoamine bzw. 488 g (3,6 mol) Natriumchloracetat für alkoxylierte Diamine eingetragen und die Reaktionsmischung auf
- 10 50 °C erwärmt. Nach jeweils 30 min wurden 192 g (4,8 mol) bzw. 144 g (3,6 mol) NaOH- Microprills in 6 Portionen so zugegeben, daß die Temperatur 55 °C nicht übersteigt. Es wurde 2 h bei 70 °C nachreagiert. Danach wurde 10 % Salzsäure zudosiert, bis ein pH < 3 erreicht wurde. Die Mischung wurde dann auf 95 °C erhitzt und in eine beheizbare Rührapparatur mit Bodenablaß überführt. Die
- 15 Phasentrennung erfolgte nach 15 min bei 105-108 °C. Die wäßrige Unterphase wurde verworfen. Bei Produkten, die sich nicht durch Erhitzen über den Trübungspunkt abtrennen lassen, wurde das Reaktionswasser destillativ entfernt und das dabei ausfallende Salz abfiltriert.

20 Beispiel 1 (Cyclopentylamin + 2 EO-ECS)

Aus 370 g Cyclopentylamin + 2 EO (OH-Zahl: 606,0 mg KOH/g) wurden 600 g Cyclopentylamin + 2 EO-ECS mit SZ = 354,2 mg KOH/g (Ausbeute 95,0 % Umsatz) und bas.-N = 4,84 % erhalten.

25 Beispiel 2 (Cyclopentylamin + 6 EO-ECS)

Aus 745 g Cyclopentylamin + 6 EO (OH-Zahl: 301,1 mg KOH/g) wurden 1017 g Cyclopentylamin + 6 EO-ECS mit SZ = 212,4 mg KOH/g (entspricht 92,5 % Umsatz) und bas.-N = 2,84 % erhalten.

30 Beispiel 3 (Cyclohexylamin + 2 EO-ECS)

Aus 398 g Cyclohexylamin + 2 EO (OH-Zahl: 564,0 mg KOH/g) wurden 627 g Cyclohexylamin + 2 EO-ECS mit SZ = 341,6 mg KOH/g (entspricht 95,9 % Umsatz) und bas.-N = 4,50 % erhalten.

Beispiel 4 (Cyclohexylamin + 6 EO-ECS)

Aus 725 g Cyclopentylamin + 6 EO (OH-Zahl: 309,6 mg KOH/g) wurden 975 g Cyclopentylamin + 6 EO-ECS mit SZ = 220,3 mg KOH/g (entspricht 93.9 % Umsatz) und bas.-N = 2,89 % erhalten.

5

Beispiel 5 (n-Butylamin + 2 EO-ECS)

Aus 346 g n-Butylamin + 2 EO (OH-Zahl: 648,7 mg KOH/g) wurden 579 g n-Butylamin + 2 EO-ECS mit SZ = 377,1 mg KOH/g (entspricht 97.1 % Umsatz) und bas.-N = 4,62 % erhalten.

10

Beispiel 6 (n-Butylamin + 6 EO-ECS)

Aus 699 g n-Butylamin + 6 EO (OH-Zahl: 321,1 mg KOH/g) wurden 970 g n-Butylamin + 6 EO-ECS mit SZ = 221,5 mg KOH/g (entspricht 91.9 % Umsatz) und bas.-N = 3,00 % erhalten.

15

Beispiel 7 (n-Butylamin + 10 EO-ECS)

Aus 1032 g n-Butylamin + 10 EO (OH-Zahl: 217,5 mg KOH/g) wurden 1320 g n-Butylamin + 10 EO-ECS mit SZ = 148,7 mg KOH/g (entspricht 83.7 % Umsatz) und bas.-N = 1,89 % erhalten.

20

Beispiel 8 (iso-Butylamin + 6 EO-ECS)

Aus 722 g iso-Butylamin + 6 EO (OH-Zahl: 310,9 mg KOH/g) wurden 995 g iso-Butylamin + 6 EO-ECS mit SZ = 219,2 mg KOH/g (entspricht 93.2 % Umsatz) und bas.-N = 3,01 % erhalten.

25

Beispiel 9 (iso-Butylamin + 10 EO-ECS)

Aus 1120 g iso-Butylamin + 10 EO (OH-Zahl: 200,4 mg KOH/g) wurden 1384 g iso-Butylamin + 10 EO-ECS mit SZ = 135,6 mg KOH/g (entspricht 91.6 % Umsatz) und bas.-N = 2,08 % erhalten.

30

Beispiel 10 (Caprylamin + 6 EO-ECS)

Aus 801 g Caprylamin + 6 EO (OH-Zahl: 280,1 mg KOH/g) wurden 1045 g Caprylamin + 6 EO-ECS mit SZ = 200,9 mg KOH/g (entspricht 92.5 % Umsatz)

und bas.-N = 2,69 % erhalten.

Beispiel 11 (Caprylamin + 10 EO-ECS)

Aus 1147 g Caprylamin + 10 EO (OH-Zahl: 195,7 mg KOH/g) wurden 1412 g

- 5 Caprylamin + 10 EO-ECS mit SZ = 144,9 mg KOH/g (entspricht 89.0 % Umsatz)
und bas.-N = 1,90 % erhalten.

Beispiel 12 (Talgfett-propylendiamin + 10 EO-ECS)

Aus 768 g Talgfett-propylendiamin + 10 EO (OH-Zahl: 219,2 mg KOH/g) wurden

- 10 970 g Talgfett-propylendiamin + 10 EO-ECS mit SZ = 156,7 mg KOH/g (entspricht
87.7 % Umsatz) und bas.-N = 2,88 % erhalten.

Beispiel 13 (Talgfett-propylendiamin + 25 EO-ECS)

Aus 1316 g Talgfett-propylendiamin + 25 EO (OH-Zahl: 127,9 mg KOH/g) wurden

- 15 1700 g Talgfett-propylendiamin + 25 EO-ECS mit SZ = 85,0 mg KOH/g (entspricht
84.0 % Umsatz) und bas.-N = 1,49 % erhalten.

Beispiel 14 (Talgfett-propylendiamin + 30 EO-ECS)

Aus 1699 g Talgfett-propylendiamin + 30 EO (OH-Zahl: 99,1 mg KOH/g) wurden

- 20 2043 g Talgfett-propylendiamin + 30 EO-ECS mit SZ = 66,5 mg KOH/g (entspricht
80.9 % Umsatz) und bas.-N = 1,30 % erhalten.

Beispiel 15 (Talgfett-propylendiamin + 35 EO-ECS)

Aus 1919 g Talgfett-propylendiamin + 35 EO (OH-Zahl: 87,7 mg KOH/g) wurden

- 25 2301 g Talgfett-propylendiamin + 35 EO-ECS mit SZ = 63,2 mg KOH/g (entspricht
85.5 % Umsatz) und bas.-N = 1,19 % erhalten.

Beispiel 16 (Lauryl-propylendiamin + 10 EO-ECS)

Aus 673 g Lauryl-propylendiamin + 10 EO (OH-Zahl: 250,0 mg KOH/g) wurden

- 30 1071 g Lauryl-propylendiamin + 10 EO-ECS mit SZ = 149,2 mg KOH/g (entspricht
90.5 % Umsatz) und bas.-N = 2,54 % erhalten.

Beispiel 17 (Lauryl-propylendiamin + 30 EO-ECS)

Aus 1639 g Lauryl-propylendiamin + 30 EO (OH-Zahl: 102,7 mg KOH/g) wurden 1964 g Lauryl-propylendiamin + 30 EO-ECS mit SZ = 82,3 mg KOH/g (entspricht 97,1 % Umsatz) und bas.-N = 1,40 % erhalten.

5. b) Allgemeine Vorschrift für die Herstellung alkoxylierter Amin-Ethercarbonsäurealkylester

In einer Rührapparatur wurden 1 mol bzw. 0,5 mol (nach SZ) der entsprechenden alkoxylierten Alkylamin- bzw. Alkylendiamin- Ethercarbonsäure unter
10 Stickstoffspülung vorgelegt und mit einem Überschuß (ca. 1,5 mol Äquivalente) Alkohol versetzt. Nach Zugabe von 0,5 Gew. % FASCAT 4100 (Butylstannansäure) wurde die Mischung auf 100 °C bis 180 °C erhitzt, wobei das Reaktionswasser abdestillierte. Nach einer Reaktionszeit von 8 h bzw. Erreichen einer Säurezahl von SZ < 5 mg KOH/g wurde die Umsetzung beendet und
15 überschüssiger Alkohol bzw. Restwasser destillativ im Vakuum entfernt.

Beispiel 18 (Cyclopentylamin + 2 EO-2-ethylhexyl-ECS-ester)

Aus 317 g Cyclopentylamin + 2 EO-ECS und 391 g 2-Ethylhexanol wurden 521 g Cyclopentylamin + 2 EO-2-ethylhexyl-ECS-ester mit SZ = 2,8 mg KOH/g und VZ =
20 209,3 mg KOH/g (entspricht 98,7 % Umsatz) erhalten.

Beispiel 19 (Cyclopentylamin + 6 EO-2-ethylhexyl-ECS-ester)

Aus 528 g Cyclopentylamin + 6 EO-ECS und 391 g 2-Ethylhexanol wurden 705 g Cyclopentylamin + 6 EO-2-ethylhexyl-ECS-ester mit SZ = 4,9 mg KOH/g und VZ =
25 154,1 mg KOH/g (entspricht 96,8 % Umsatz) erhalten.

Beispiel 20 (Cyclohexylamin + 2 EO-2-ethylhexyl-ECS-ester)

Aus 329 g Cyclohexylamin + 2 EO-ECS und 391 g 2-Ethylhexanol wurden 536 g Cyclohexylamin + 2 EO-2-ethylhexyl-ECS-ester mit SZ = 1,8 mg KOH/g und VZ =
30 207,2 mg KOH/g (entspricht 99,1 % Umsatz) erhalten.

Beispiel 21 (Cyclohexylamin + 6 EO-2-ethylhexyl-ECS-ester)

Aus 509 g Cyclopentylamin + 6 EO-ECS und 391 g 2-Ethylhexanol wurden 699 g

Cyclopentylamin + 6 EO-2-ethylhexyl-ECS-ester mit SZ = 3,3 mg KOH/g und VZ = 153,4 mg KOH/g (entspricht 97,8 % Umsatz) erhalten.

Beispiel 22 (n-Butylamin + 2 EO-2-ethylhexyl-ECS-ester)

- 5 Aus 298 g n-Butylamin + 2 EO-ECS und 391 g 2-Ethylhexanol wurden 503 g n-Butylamin + 2 EO-2-ethylhexyl-ECS-ester mit SZ = 2,4 mg KOH/g und VZ = 219,5 mg KOH/g (entspricht 98,9 % Umsatz) erhalten.

Beispiel 23 (n-Butylamin + 6 EO-2-ethylhexyl-ECS-ester)

- 10 Aus 507 g n-Butylamin + 6 EO-ECS und 391 g 2-Ethylhexanol wurden 707 g n-Butylamin + 6 EO-2-ethylhexyl-ECS-ester mit SZ = 4,1 mg KOH/g und VZ = 158,1 mg KOH/g (entspricht 97,4 % Umsatz) erhalten.

Beispiel 24 (n-Butylamin + 10 EO-dodecyl-ECS-ester)

- 15 Aus 1032 g n-Butylamin + 10 EO-ECS und 559 g Laurylalkohol wurden 1320 g n-Butylamin + 10 EO-dodecyl-ECS-ester mit SZ = 8,7 mg KOH/g und VZ = 124,3 mg KOH/g (entspricht 92,9 % Umsatz) erhalten.

Beispiel 25 (iso-Butylamin + 6 EO-2-ethylhexyl-ECS-ester)

- 20 Aus 512 g iso-Butylamin + 6 EO-ECS und 391 g 2-Ethylhexanol wurden 683 g iso-Butylamin + 6 EO-2-ethylhexyl-ECS-ester mit SZ = 5,1 mg KOH/g und VZ = 152,3 mg KOH/g (entspricht 96,7 % Umsatz) erhalten.

Beispiel 26 (iso-Butylamin + 10 EO-dodecyl-ECS-ester)

- 25 Aus 1120 g iso-Butylamin + 10 EO-ECS und 559 g Laurylalkohol wurden 1384 g iso-Butylamin + 10 EO-dodecyl-ECS-ester mit SZ = 5,6 mg KOH/g und VZ = 115,4 mg KOH/g (entspricht 95,2 % Umsatz) erhalten.

Beispiel 27 (Caprylamin + 6 EO-2-ethylhexyl-ECS-ester)

- 30 Aus 559 g Caprylamin + 6 EO-ECS und 391 g 2-Ethylhexanol 738 g Caprylamin + 6 EO-2-ethylhexyl-ECS-ester mit SZ = 3,3 mg KOH/g und VZ = 147,0 mg KOH/g (entspricht 97,8 % Umsatz) erhalten.

Beispiel 28 (Caprylamin + 10 EO-2-ethylhexyl-ECS-ester)

Aus 774 g Caprylamin + 10 EO-ECS und 391 g 2-Ethylhexanol wurden 999 g Caprylamin + 10 EO-2-ethylhexyl-ECS-ester mit SZ = 4,8 mg KOH/g und VZ = 114,1 mg KOH/g (entspricht 95,8 % Umsatz) erhalten.

5

Beispiel 29 (Talgfett-propylendiamin + 10 EO-2-ethylhexyl-ECS-ester)

Aus 537 g Talgfett-propylendiamin + 10 EO-ECS und 293 g 2-Ethylhexanol wurden 688 g Talgfett-propylendiamin + 10 EO-2-ethylhexyl-ECS-ester mit SZ = 4,7 mg KOH/g und VZ = 121,3 mg KOH/g (entspricht 96,1 % Umsatz) erhalten.

10

Beispiel 30 (Talgfett-propylendiamin + 25 EO-ethylhexyl-ECS-ester)

Aus 990 g Talgfett-propylendiamin + 25 EO-ECS und 293 g 2-Ethylhexanol wurden 1068 g Talgfett-propylendiamin + 25 EO-2-ethylhexyl-ECS-ester mit SZ = 6,7 mg KOH/g und VZ = 74,6 mg KOH/g (entspricht 91,0 % Umsatz) erhalten.

15

Beispiel 31 (Talgfett-propylendiamin + 30 EO-ethylhexyl-ECS-ester)

Aus 1266 g Talgfett-propylendiamin + 30 EO-ECS und 293 g 2-Ethylhexanol wurden 1374 g Talgfett-propylendiamin + 30 EO-2-ethylhexyl-ECS-ester mit SZ = 3,5 mg KOH/g und VZ = 61,7 mg KOH/g (entspricht 94,3 % Umsatz) erhalten.

20

Beispiel 32 (Talgfett-propylendiamin + 35 EO-dodecyl-ECS-ester)

Aus 1332 g Talgfett-propylendiamin + 35 EO-ECS und 419 g Laurylalkohol wurden 1523 g Talgfett-propylendiamin + 35 EO-2-dodecyl-ECS-ester mit SZ = 4,9 mg KOH/g und VZ = 54,2 mg KOH/g (entspricht 90,9 % Umsatz) erhalten.

25

Beispiel 33 (Lauryl-propylendiamin + 10 EO-2-ethylhexyl-ECS-ester)

Aus 564 g Lauryl-propylendiamin + 10 EO-ECS und 293 g 2-Ethylhexanol wurden 703 g Lauryl-propylendiamin + 10 EO-2-ethylhexyl-ECS-ester mit SZ = 3,6 mg KOH/g und VZ = 117,9 mg KOH/g (entspricht 96,9 % Umsatz) erhalten.

30

Beispiel 34 (Lauryl-propylendiamin + 30 EO-2-dodecyl-ECS-ester)

Aus 1023 g Lauryl-propylendiamin + 30 EO-ECS und 419 g Laurylalkohol wurden 1213 g Lauryl-propylendiamin + 30 EO-2-dodecyl-ECS-ester mit SZ = 6,0 mg

KOH/g und VZ = 66,8 mg KOH/g (entspricht 91,0 % Umsatz) erhalten.

c) Allgemeine Vorschrift für die Herstellung alkoxylierter Amin-Carbonsäureester durch Umsetzung mit Carbonsäuren

5

In einer Rührapparatur wurden 1 mol bzw. 0,5 mol (nach OH-Zahl) des entsprechenden alkoxylierten Alkylamins bzw. Alkylendiamins unter Stickstoffspülung vorgelegt und mit 1 mol Äquivalenten der entsprechenden Carbonsäure versetzt. Nach Zugabe von 0,5 Gew. % FASCAT 4100 (Butylstannansäure) wurde die Mischung auf 100 bis 200°C erhitzt, wobei das Reaktionswasser abdestillierte. Nach einer Reaktionszeit von 8 h bzw. Erreichen einer Säurezahl von SZ < 10 mg KOH/g wurde die Umsetzung beendet und Restwasser destillativ im Vakuum entfernt.

15 d) Allgemeine Vorschrift für die Herstellung alkoxylierter Amin-Carbonsäureester durch Umsetzung mit Carbonsäureanhydriden

In einer Rührapparatur wurden 1 mol bzw. 0,5 mol (nach OH-Zahl) des entsprechenden alkoxylierten Alkylamins bzw. Alkylendiamins unter Stickstoffspülung vorgelegt und mit 1 mol Äquivalent des entsprechenden Carbonsäureanhydrids versetzt. Die Mischung wurde auf 100 bis 150°C erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 8 h bei dieser Reaktionstemperatur wurde die freigesetzte Carbonsäure abdestilliert.

25 Beispiel 35 (n-Butylamin + 2 EO-essigsäureester)

Aus 173 g n-Butylamin + 2 EO (OH-Zahl: 648,7 mg KOH/g) und 204 g Essigsäureanhydrid wurden 262 g n-Butylamin + 2 EO-essigsäureester mit SZ = 0,4 mg KOH/g und VZ = 440,7 mg KOH/g erhalten.

30 Beispiel 36 (n-Butylamin + 6 EO-essigsäureester)

Aus 349 g n-Butylamin + 6 EO (OH-Zahl: 321,1 mg KOH/g) und 204 g Essigsäureanhydrid wurden 434 g n-Butylamin + 6 EO-essigsäureester mit SZ = 0,1 mg KOH/g und VZ = 260,2 mg KOH/g erhalten.

Beispiel 37 (n-Butylamin + 6 EO-propionsäureester)

Aus 349 g n-Butylamin + 6 EO (OH-Zahl: 321,1 mg KOH/g) und 260 g Propionsäureanhydrid wurden 465 g n-Butylamin + 6 EO-propionsäureester mit SZ = 0,7 mg KOH/g und VZ = 244,9 mg KOH/g erhalten.

5

Beispiel 38 (n-Butylamin + 6 EO-2-ethylhexansäureester)

Aus 349 g n-Butylamin + 6 EO-ECS (OH-Zahl: 321,1 mg KOH/g) und 288 g 2-Ethylhexansäure wurden 594 g n-Butylamin + 6 EO-2-ethylhexansäureester mit SZ = 6,4 mg KOH/g und VZ = 191,8 mg KOH/g erhalten.

10

Beispiel 39 (Caprylamin + 6 EO-essigsäureester)

Aus 401 g Caprylamin + 6 EO (OH-Zahl: 280,1 mg KOH/g) und 204 g Essigsäureanhydrid wurden 484 g Caprylamin + 6 EO-essigsäureester mit SZ = 0,2 mg KOH/g und VZ = 231,5 mg KOH/g erhalten.

15

Beispiel 40 (Caprylamin + 6 EO-propionsäureester)

Aus 401 g Caprylamin + 6 EO (OH-Zahl: 280,1 mg KOH/g) und 260 g Propionsäureanhydrid wurden 517 g Caprylamin + 6 EO-propionsäureester mit SZ = 0,4 mg KOH/g und VZ = 220,8 mg KOH/g erhalten.

20

Beispiel 41 (Caprylamin + 6 EO-2-ethylhexansäureester)

Aus 401 g Caprylamin + 6 EO (OH-Zahl: 280,1 mg KOH/g) und 288 g 2-Ethylhexansäure wurden 643 g Caprylamin + 6 EO-2-ethylhexansäureester mit SZ = 8,1 mg KOH/g und VZ = 179,6 mg KOH/g erhalten.

25

Beispiel 42 (Talgfett-propylendiamin + 25 EO-propionsäureester)

Aus 658 g Talgfett-propylendiamin + 25 EO (OH-Zahl: 127,9 mg KOH/g) und 195 g Propionsäureanhydrid wurden 750 g Talgfett-propylendiamin + 25 EO-propionsäureester mit SZ = 0,7 mg KOH/g und VZ = 114,3 mg KOH/g erhalten.

30

Beispiel 43 (Talgfett-propylendiamin + 25 EO-2-ethylhexansäureester)

Aus 658 g Talgfett-propylendiamin + 25 EO (OH-Zahl: 127,9 mg KOH/g) und 216 g 2-Ethylhexansäure wurden 859 g Talgfett-propylendiamin + 25 EO-2-

ethylhexansäureester mit SZ = 8,6 mg KOH/g und VZ = 107,6 mg KOH/g erhalten.

Beispiel 44 (Talgfett-propylendiamin + 25 EO-cocosfettsäureester)

- Aus 658 g Talgfett-propylendiamin + 25 EO (OH-Zahl: 127,9 mg KOH/g) und 310 g
5 Cocosfettsäure (SZ = 271,3 mg KOH/g) wurden 951 g Talgfett-propylendiamin +
25 EO- cocosfettsäureester mit SZ = 4,5 mg OH/g und VZ = 93,9 mg KOH/g
erhalten.

Beispiel 45 (Lauryl-propylendiamin + 30 EO-cocosfettsäureester)

- 10 Aus 820 g Lauryl-propylendiamin + 30 EO (OH-Zahl: 102,7 mg KOH/g) und 310 g
Cocosfettsäure (SZ = 271,3 mg KOH/g) wurden 1107 g Lauryl-propylendiamin +
30 EO-cocosfettsäureester mit SZ = 3,6 mg KOH/g und VZ = 79,9 mg KOH/g
erhalten.

- 15 e) Allgemeine Vorschrift für die Quaternierung der alkoxylierten Amin-
Ethercarbonsäurealkylester bzw. der alkoxylierten Amin- Carbonsäureester

- In einer Rührapparatur wurden 0,5 mol (nach VZ-Zahl) des entsprechenden
alkoxylierten Amin- Ethercarbonsäurealkylesters bzw. des alkoxylierten Amin-
20 Carbonsäureesters unter Stickstoffspülung vorgelegt und auf 60°C erwärmt. Dazu
wurden 0,4 mol Dimethylsulfat so zugetropft, daß die Reaktionstemperatur
80-90°C nicht übersteigt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend 3 h bei
90°C nachgerührt. Nach dieser Vorschrift wurden die Verbindungen, beschrieben
durch die Beispiele 18 bis 45 quaternisiert (Beispiele 46 bis 73, wie in Tabelle 1
25 aufgeführt).

Beispiel 74

Polyvinylcaprolactam mit MW 5000 g/mol werden im Verhältnis 1:1 mit dem Quat,
beschrieben durch Beispiel 51, vermischt und in Butyldiglykol eingestellt.

30

Beispiel 75

Polyvinylcaprolactam mit MW 5000 g/mol werden im Verhältnis 1:1 mit dem Quat,
beschrieben durch Beispiel 66, vermischt und in Butyldiglykol eingestellt.

Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen als Gashydratinhibitoren

Zur Untersuchung der inhibierenden Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen wurde ein Stahl-Rührautoklav mit Temperatursteu-
5 ruerung, Druck- und Drehmomentaufnehmer mit 450 ml Innenvolumen benutzt. Für Untersuchungen zur kinetischen Inhibierung wurde der Autoklav mit destilliertem Wasser und Gas im Volumenverhältnis 20: 80 gefüllt, für Untersuchungen der Agglomeratinhibierung wurde zusätzlich Kondensat zugegeben. Abschließend wurde bei unterschiedlichen Drücken Erdgas aufgepresst.

10

Ausgehend von einer Anfangstemperatur von 17,5°C wurde innerhalb von 2 h auf 2°C abgekühlt, dann 18 h bei 2°C gerührt und innerhalb von 2 h wieder auf 17,5°C aufgeheizt. Dabei wird zunächst eine Druckabnahme gemäß der thermischen Kompression des Gases beobachtet. Tritt während der Unterkühlzeit die Bildung
15 von Gashydratkeimen auf, so verringert sich der gemessene Druck, wobei ein Anstieg des gemessenen Drehmoments und ein leichter Anstieg der Temperatur zu beobachten ist. Weiteres Wachstum und zunehmende Agglomeration der Hydratkeime führen ohne Inhibitor schnell zu einem weiteren Anstieg des Drehmomentes. Beim Erwärmen des Gemisches zerfallen die Gashydrate, so
20 dass man den Anfangszustand der Versuchsreihe erreicht.

Als Maß für die inhibierende Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen wird die Zeit vom Erreichen der Minimaltemperatur von 2°C bis zur ersten Gasaufnahme (T_{ind}) bzw. die Zeit bis zum Anstieg des Drehmomentes (T_{agg})
25 benutzt. Lange Induktionszeiten bzw. Agglomerationszeiten weisen auf eine Wirkung als kinetischer Inhibitor hin. Das im Autoklaven gemessene Drehmoment dient dagegen als Größe für die Agglomeration der Hydratkristalle. Der gemessene Druckverlust (Δp) lässt einen direkten Schluss auf die Menge gebildeter Hydratkristalle zu. Bei einem guten Antiagglomerat ist das Drehmoment, das sich
30 nach Bildung von Gashydraten aufbaut, gegenüber dem Blindwert deutlich verringert. Im Idealfall bilden sich schneeartige, feine Hydratkristalle in der Kondensatphase, die sich nicht zusammenlagern und somit nicht zum Verstopfen der zum Gastransport und zur Gasförderung dienenden Installationen führen.

Testergebnisse

Zusammensetzung des verwendeten Erdgases:

- 5 Gas 1: Methan 79,3 %, Ethan 10,8 %, Propan 4,8 %, Butan 1,9 %, Kohlendioxid 1,4 %, Stickstoff 1,8 %. Unterkühlung unter die Gleichgewichtstemperatur der Hydratbildung bei 50 bar: 12°C.
- 10 Gas 2: Methan 92,1 %, Ethan 3,5 %, Propan 0,8 %, Butan 0,7 %, Kohlendioxid 0,6 %, Stickstoff 2,3 %. Unterkühlung unter die Gleichgewichtstemperatur der Hydratbildung bei 50 bar: 7°C, Unterkühlung bei 100 bar: 12°C.

Um die Wirkung als Agglomeratinhibitoren zu prüfen, wurde im oben verwendeten Testautoklaven Wasser und Testbenzin vorgelegt (20 % des Volumens im Verhältnis 1:2) und bezogen auf die Wasserphase 5000 ppm des jeweiligen Additivs zugegeben. Bei einem Autoklavendruck von 90 bar unter Verwendung von Gas 1 und einer Rührgeschwindigkeit von 5000 U/min wurde die Temperatur von anfangs 17,5°C innerhalb 2 Stunden auf 2°C abgekühlt, dann 25 Stunden bei 2°C gerührt und wieder aufgewärmt. Dabei wurde der Druckverlust durch die Hydratbildung und das dabei auftretende Drehmoment am Rührer gemessen, das ein Maß für die Agglomeration der Gashydrate ist.

Tabelle 1: (Test als Antiagglomerant)

Beispiel	Quat aus	Druckverlust Δp (bar)	Temperaturanstieg ΔT (K)	Drehmoment M_{\max} (Ncm)
Blindwert		> 40	> 8	15,9
46	Beispiel 18	15,1	0,3	0,3
47	Beispiel 19	23,1	2,2	6,3
48	Beispiel 20	15,3	0,7	0,4
49	Beispiel 21	19,9	1,9	5,7

Beispiel	Quat aus	Druckverlust Δp (bar)	Temperaturanstieg ΔT (K)	Drehmoment M_{\max} (Ncm)
50	Beispiel 22	10,1	0,1	0,2
51	Beispiel 23	12,3	0,2	0,2
52	Beispiel 24	16,8	0,8	0,9
53	Beispiel 25	13,4	0,2	0,3
54	Beispiel 26	10,9	0,2	0,3
55	Beispiel 27	17,4	1,9	5,8
56	Beispiel 28	16,6	1,0	0,9
57	Beispiel 29	28,5	3,2	8,8
58	Beispiel 30	22,1	2,5	8,3
59	Beispiel 31	15,8	0,8	0,5
60	Beispiel 32	20,6	2,0	4,9
61	Beispiel 33	16,2	1,1	0,9
62	Beispiel 34	26,8	5,1	9,2
63	Beispiel 35	10,3	0,1	0,1
64	Beispiel 36	12,8	0,4	0,5
65	Beispiel 37	11,6	0,4	0,4
66	Beispiel 38	9,4	0,0	0,0
67	Beispiel 39	23,0	3,5	2,4
68	Beispiel 40	19,0	2,5	1,4
69	Beispiel 41	17,0	1,5	1,2
70	Beispiel 42	27,1	5,9	4,8
71	Beispiel 43	26,8	5,8	4,4
72	Beispiel 44	14,8	0,8	0,9
73	Beispiel 45	14,5	0,5	1,0
Vergleich		21,5	1,0	1,5
Vergleich		15,0	1,0	1,2

Als Vergleichssubstanz wurden zwei kommerziell erhältliche Antiagglomerant-Inhibitoren aus Basis Tetrabutylammoniumbromid herangezogen.

- Wie aus diesen Beispielen zu ersehen ist, waren die gemessenen Drehmomente im Vergleich zum Blindwert trotz heftiger Hydratbildung stark reduziert. Dies spricht für eine deutliche agglomeratinhibierende Wirkung der erfindungsgemäßen Produkte. Es ist offensichtlich, dass besonders bei ausgewogener HL- Balance
- 5 exzellente Resultate erzielt werden.

- Um die Wirkung als Additive für kinetische Inhibitoren zu prüfen, wurde im oben verwendeten Testautoklaven 5000 ppm des jeweiligen Additivs bezogen auf die Wasserphase zugegeben und bei unterschiedlichen Drücken unter Verwendung
- 10 der Gase 1 bzw. 2 abgekühlt. Nach Erreichen der Minimaltemperatur von 2°C wurde die Zeit bis zur ersten Gasaufnahme (T_{ind}) aufgezeichnet. Der gemessene Druckverlust (Δp) und der Temperaturanstieg ΔT (K) erlaubt den direkten Schluss auf die Menge gebildeter Hydratkristalle.

- 15 Tabelle 2: (Test als kinetische Inhibitoren)

Beispiel	Inhibitor	Gas	Druck p (bar)	T_{ind}	Druckverlust Δp (bar)	Temperatur- anstieg ΔT (K)
Blindwert	-	1	50	0	> 40	> 1,5
Blindwert	-	2	100	0	> 40	> 1,5
76	Beispiel 74	1	50	18,5 h	0	0,0
77	Beispiel 74	2	100	< 5 min	6,8	0,2
78	Beispiel 75	1	50	9,0 h	9,7	0,4
79	Beispiel 75	2	50	6,5 h	11,2	0,3
80	Beispiel 75	2	100	1 h	10,5	0,3
Vergleich	PVCap	1	50	< 5 min	10	0,4
Vergleich	PVCap	2	100	< 5 min	6	0,1

Als Vergleichssubstanz wurde eine Lösung von Polyvinylcaprolactam (PVCap) in Butylglykol herangezogen, Molekulargewicht 5000 g/mol.

Wie aus den obigen Testresultaten zu erkennen ist, wirken die

erfindungsgemäßen Produkte als synergistische Komponente von kinetische Hydratinhibitoren und zeigen eine deutliche Verbesserung gegenüber dem Stand der Technik. Sie können daher zur Steigerung (Synergieeffekt) der Leistungsfähigkeit von Inhibitoren des Standes der Technik verwendet werden.

5

Die korrosionsinhibierenden Eigenschaften der erfindungsgemäßen Verbindungen wurden im Shell-wheel-test nachgewiesen. Coupons aus C-Stahl (DIN 1.1203 mit 15 cm² Oberfläche) wurden in eine Salzwasser/Petroleum-Mischung (9:1,5 %ige NaCl- Lösung mit Essigsäure auf pH 3,5 gestellt) eingetaucht und bei einer Umlaufgeschwindigkeit von 40 rpm bei 70°C 24 Stunden diesem Medium ausgesetzt. Die Dosierung des Inhibitors betrug 50 ppm einer 40 % Lösung des Inhibitors. Die Schutzwerte wurden aus der Massenabnahme der Coupons, bezogen auf einen Blindwert, berechnet.

10

15 Tabelle 3: (SHELL-Wheel-Test)

Beispiel	Korrosionsinhibitor	Schutz %
Vergleich		35-40
81	Beispiel 66	86-90
82	Beispiel 69	85-88
83	Beispiel 72	84-90

Die Produkte wurden außerdem im LPR-Test (Testbedingungen analog ASTM D 2776) geprüft.

20

Tabelle 4: (LPR-Test)

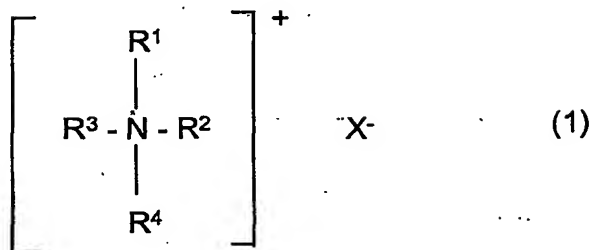
Beispiel	Korrosionsinhibitor	Schutz nach [%]		
		10 min	30 min	60 min
Vergleich		53,9	61,2	73,7
84	Beispiel 66	67,7	75,6	79,0
85	Beispiel 69	78,0	85,7	87,9
86	Beispiel 72	53,9	67,1	78,6

Als Vergleichssubstanz wurde bei beiden Test ein Rückstandsamin – Quat auf Basis Dicocosalkyl-dimethylammoniumchlorid (Korrosionsinhibitor des Standes der Technik) verwendet.

- 5 Wie aus den obigen Testresultaten zu erkennen ist, zeigen die erfindungsgemäßen Gashydratinhibitoren korrosionsinhibierende Eigenschaften und stellen somit eine deutliche Verbesserung gegenüber dem Stand der Technik dar. Somit kann bei Verwendung der Verbindungen als Gashydratinhibitor gegebenenfalls auf eine zusätzliche Additivierung mit einem Korrosionsinhibitor
- 10 verzichtet werden. Ein aufwendiges Formulieren unter Berücksichtigung der Verträglichkeit von Gashydratinhibitor und Korrosionsschutzkomponente kann für den Anwender entfallen.

Patentansprüche

1. Verwendung von Verbindungen der Formel 1



5

worin

 R^1, R^2 unabhängig voneinander Reste der Formeln

10

oder



15

 R^3 C_1 - bis C_{30} -Alkyl oder C_2 - bis C_{30} -Alkenyl R^4 einen gegebenenfalls Heteroatome enthaltenden organischen Rest mit 1 bis 100 Kohlenstoffatomen R^5 C_1 - bis C_{30} -Alkyl oder C_2 - bis C_{30} -Alkenyl n eine Zahl von 1 bis 20 A eine C_2 - bis C_4 -Alkylengruppe,20 B eine C_1 - bis C_{10} -Alkylengruppe, C eine C_1 - bis C_6 -Alkylengruppe und X ein Anion

bedeuten, als Gashydratinhibitoren.

25

2. Verwendung gemäß Anspruch 1, worin A für eine Ethylen- oder Propylengruppe steht.3. Verwendung gemäß Anspruch 1 und/oder 2, worin B für eine C_2 - bis C_4 -

Alkylengruppe steht.

4. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin C für eine C₂- bis C₄-Alkylengruppe steht.

5

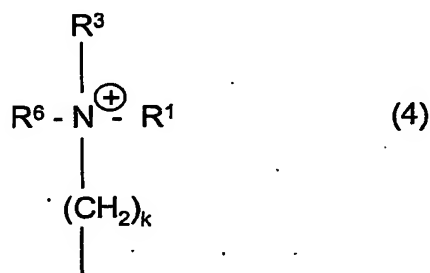
5. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin n für eine Zahl zwischen 2 und 6 steht.

6. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, worin R⁵

10 für eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 2 bis 24 Kohlenstoffatomen steht.

7. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, worin R³ für eine Alkyl- oder Alkenylgruppe von 2 bis 12 Kohlenstoffatomen steht.

15 8. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, worin R⁴ einem Rest der Formel (4) entspricht,



20 in dem R⁶ einen Rest der Formeln



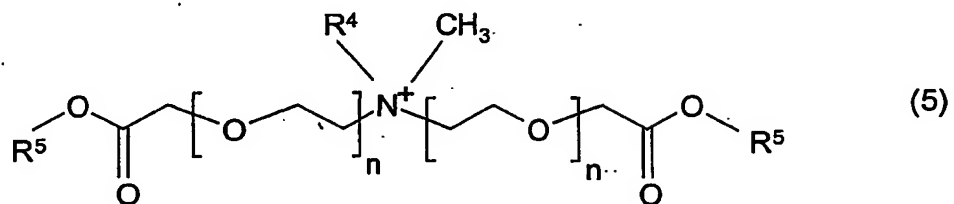
oder



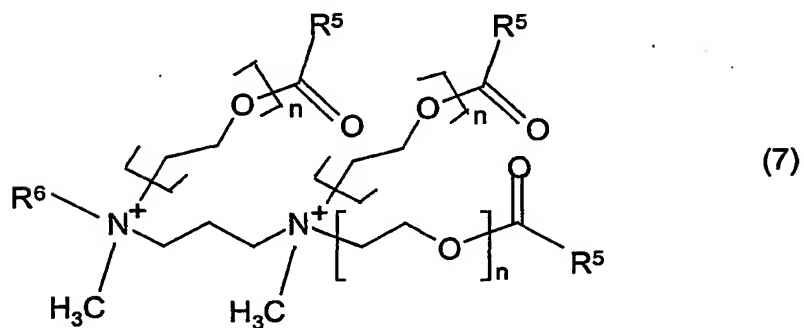
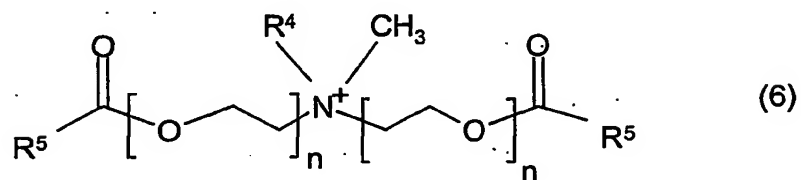
25

oder C₁- bis C₃₀-Alkyl oder C₂- bis C₃₀-Alkenyl und k 2 oder 3 bedeutet.

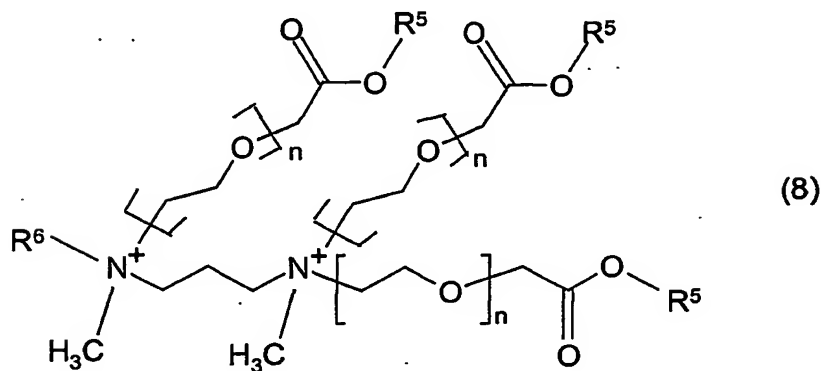
9. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, worin Verbindungen der Formeln (5) bis (8)



5



10



zur Anwendung kommen.

10. Verbindungen der Formel (1), wobei jedoch solche Verbindungen ausgeschlossen sind, in denen R^4 kein Heteroatom enthält und R^1 und R^2 gleichzeitig die in Formel (2) angegebene Bedeutung aufweisen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PC1/EP 02/07096

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 E21B37/06 C10L3/00 C07C219/06 E21B41/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 E21B C10L C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 96 34177 A (SHELL CANADA LTD ;SHELL INT RESEARCH (NL)) 31 October 1996 (1996-10-31) page 3, line 15 -page 5, line 25; claims 1-12	1-7, 10
Y	WO 99 13197 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.) 18 March 1999 (1999-03-18) page 2, line 32 -page 4, line 31 page 5, line 5 -page 6, line 14	1-7, 10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

*** Special categories of cited documents:**

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 November 2002

Date of mailing of the international search report

05/12/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Boulon, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/07096

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9634177	A	31-10-1996	AU 707765 B2	22-07-1999
			AU 5761596 A	18-11-1996
			BR 9604988 A	25-05-1999
			CA 2219327 A1	31-10-1996
			CN 1185191 A , B	17-06-1998
			DE 69603272 D1	19-08-1999
			DE 69603272 T2	16-12-1999
			DK 824631 T3	29-11-1999
			EA 970337 A1	30-04-1998
			EA 104 B1	27-08-1998
			WO 9634177 A1	31-10-1996
			EP 0824631 A1	25-02-1998
			NO 974933 A	24-10-1997
			NZ 308079 A	29-07-1999
			US 5879561 A	09-03-1999
WO 9913197	A	18-03-1999	US 6152993 A	28-11-2000
			AU 732692 B2	26-04-2001
			AU 9624498 A	29-03-1999
			BR 9812060 A	26-09-2000
			CA 2301771 A1	18-03-1999
			CN 1269864 T	11-10-2000
			EA 2135 B1	24-12-2001
			WO 9913197 A1	18-03-1999
			EP 1017925 A1	12-07-2000
			NO 20001201 A	08-03-2000
			NZ 502968 A	01-02-2002
			AU 1529000 A	17-08-2000
			EP 1028084 A1	16-08-2000
			NO 990724 A	17-08-2000
			US 6214091 B1	10-04-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/07096

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 E21B37/06 C10L3/00 C07C219/06 E21B41/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 E21B C10L C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 96 34177 A (SHELL CANADA LTD ;SHELL INT RESEARCH (NL)) 31. Oktober 1996 (1996-10-31) Seite 3, Zeile 15 -Seite 5, Zeile 25; Ansprüche 1-12	1-7, 10
Y	WO 99 13197 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.) 18. März 1999 (1999-03-18) Seite 2, Zeile 32 -Seite 4, Zeile 31 Seite 5, Zeile 5 -Seite 6, Zeile 14	1-7, 10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

28. November 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/12/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Boulon, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/07096

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9634177 A	31-10-1996	AU 707765 B2	22-07-1999
		AU 5761596 A	18-11-1996
		BR 9604988 A	25-05-1999
		CA 2219327 A1	31-10-1996
		CN 1185191 A , B	17-06-1998
		DE 69603272 D1	19-08-1999
		DE 69603272 T2	16-12-1999
		DK 824631 T3	29-11-1999
		EA 970337 A1	30-04-1998
		EA 104 B1	27-08-1998
		WO 9634177 A1	31-10-1996
		EP 0824631 A1	25-02-1998
		NO 974933 A	24-10-1997
		NZ 308079 A	29-07-1999
		US 5879561 A	09-03-1999
WO 9913197 A	18-03-1999	US 6152993 A	28-11-2000
		AU 732692 B2	26-04-2001
		AU 9624498 A	29-03-1999
		BR 9812060 A	26-09-2000
		CA 2301771 A1	18-03-1999
		CN 1269864 T	11-10-2000
		EA 2135 B1	24-12-2001
		WO 9913197 A1	18-03-1999
		EP 1017925 A1	12-07-2000
		NO 20001201 A	08-03-2000
		NZ 502968 A	01-02-2002
		AU 1529000 A	17-08-2000
		EP 1028084 A1	16-08-2000
		NO 990724 A	17-08-2000
		US 6214091 B1	10-04-2001